УДК 666.1.022.8

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГРАНУЛООБРАЗОВАНИЯ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ

Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова

Томский политехнический университет
E-mail: vkorobochkin@mail.ru

Рассмотрены особенности механизма гранулообразования стекольных шихт, представляющих собой полидисперсную смесь компонентов различной природы. Физико-химические процессы, связанные с растворением и кристаллизацией химически активных компонентов шихт, лежат в основе механизма гранулообразования. Данные представления о механизме гранулообразования позволяют целенаправленно влиять на отдельные стадии процесса с целью получения гранул с заданными технологическими свойствами.

Преимущества уплотненных стекольных шихт общеизвестны – это увеличение скорости варки, повышение производительности и срока службы стекловаренных печей, снижение удельного расхода топлива и материалов, повышение однородности стекломассы, уменьшение вредных выбросов в атмосферу и др.

Выбор способа уплотнения и оборудования зависит от ряда факторов: от компонентного и гранулометрического состава шихты, от способа увлажнения и количества вводимой жидкости, ее поверхностного натяжения, параметров работы оборудования, а также от требований, предъявляемых к качеству стекла.

Именно с учетом этих факторов ведутся работы в области совершенствования технологии уплотнения стекольных шихт учеными нашей страны и за рубежом.

Наиболее простым и экономически выгодным способом уплотнения является гранулирование методом окатывания, когда порошкообразный материал подается вместе с жидким связующим на вращающуюся вокруг своей оси тарель гранулятора или в барабан, где образуются сферические гранулы.

Процесс формирования гранулы можно представить следующим образом [1]. Сухая или частично увлажненная шихта подается на тарель гранулятора, которая орошается водой. Вода, попадая в слой материала, под действием капиллярных сил начинает распространяться во все стороны, заполняя поры между отдельными частицами. Предельный размер образующегося комочка определяется, в первую очередь, размером капель воды. В дальнейшем комочки в результате многократных ссыпаний и ударов о неподвижный слой материала уплотняются, отдельные частицы, за счет взаимного перемещения, складываются более плотно. При этом избыточная влага выдавливается на поверхность комочка, в результате чего становится возможным дальнейшее присоединение к нему сухих частиц. По мере сближения частиц друг с другом толщина жидкой пленки становится все меньше, прочность сцепления возрастает.

Различный подход к объяснению процесса гранулообразования затрудняет разработку единой научно обоснованной методики оценки формовочных свойств дисперсных материалов и выбора способа их гранулирования.

Анализ результатов комплексных исследований процесса гранулирования различных дисперсных материалов, проведенных группой научных сотрудников Томского политехнического университета, показал, что процесс грануляции дисперсных материалов является сложным процессом взаимодействия твердой, жидкой и газообразной фаз. Причем, основными факторами, определяющими эффективность этого процесса, являются свойства фаз и характер их взаимодействия с компонентами системы при механической и термической обработке.

Процесс гранулирования состоит из трех основных стадий: образование зародышей, рост и уплотнение гранул. Влияние каждой из этих стадий на эффективность процесса в целом зависит в первую

очередь от влажности материала, способа его увлажнения, дисперсности и характера тепло- массопереноса при уплотнении структурного каркаса.

Стекольные шихты представляют собой полидисперсные смеси твердых частиц, имеющих различную природу. Причем, в основной своей массе, они состоят из материалов, не обладающих в исходном состоянии пластическими свойствами, таких как песок, доломит, известняк и др. Однако, пластичность стекольных шихт резко возрастает при добавлении воды, которая, распределяясь между частицами, выполняет роль связки. Стекольные шихты, содержащие одно и то же количество воды по массе, могут вести себя в процессе гранулирования различно. Это связано с наличием в их составе химически активных по отношению к воде и друг к другу компонентов (карбонаты, сульфаты, нитраты щелочных металлов и др.), что и обусловливает специфику формовочных свойств стекольных шихт.

Известно, что увлажнение стекольной шихты сопровождается сложными физико-химическими процессами (диспергирование, растворение, кристаллизация, рекристаллизация и др.), приводящими к изменению фазового состава [2]. Поэтому процесс образования зародышей и формирования гранул стекольных шихт можно представить следующим образом (рис. 1).

При контакте воды с частицами химически активных компонентов происходит их частичное или полное растворение, что приводит к уменьшению отношения количества твердой фазы к жидкой за счет перехода в раствор преимущественно тонкодисперсной составляющей твердой фазы. При этом происходит увеличение растворения между частицами и снижение прочности коагуляционных контактов, что отрицательно сказывается на процессе образования зародышей гранул. В момент увлажнения стекольная шихта имеет коагуляционную структуру, прочность которой определяется прочностью жидкостных мостиков. Уменьшению прочности коагуляционных контактов способствуют присутствующие в жидкости пузырьки газа. Существование такой структуры в увлажненной шихте возможно лишь в течение непродолжительного времени, которое для большинства содосодержащих стекольных шихт не превышает 10 с.

По мере насыщения жидкой фазы растворами солей и достижения определенной степени пересыщения начинают развиваться кристаллизационные процессы. Интенсивность кристаллизационных процессов обусловлена двумя факторами: скоростью образования центров кристаллизации (зародышей) и линейной скоростью их роста. Причем, соотношение этих скоростей зависит от температуры, интенсивности перемешивания, наличия примесей и др. [3]. Как показали многочисленные эксперименты, результаты которых подтверждены микроскопическими исследованиями, в увлажненной стекольной шихте центры кристаллизации в первую очередь образуются на поверхности частиц, имеющих одинаковую структуру с кристаллизующимся веществом [4]. Появление большого количества зародышей кристаллов с размером частиц менее 40 мкм увеличивает отношение твердой фазы к жидкой. Таким образом, с началом развития кристаллизационных процессов увеличивается содержание тонкой фракции в стекольной шихте, которая, концентрируясь в контактных зонах каркасных частиц, повышает прочность их сцепления.

Коагуляционная структура в увлажненной стекольной шихте, являющаяся благоприятной для образования зародышей гранул, сохраняется до начала интенсивного роста кристаллов. При уплотнении гранул происходит сближение частиц, уменьшение толщины жидких прослоек и увеличение прочности сцепления. В результате этого избыточная влага выдавливается на поверхность гранул, обеспечивая условия для их дальнейшего роста за счет налипания сухих частиц. Развитие кристаллизационных и рекристаллизационных процессов приводит к дальнейшему увеличению отношения твердого к жидкому за счет роста кристаллов и изменения их формы. При этом часть коагуляционных контактов заменяется на кристаллизационные, прочность которых на несколько порядков выше [5]. Стекольная шихта имеет коагуляционно-кристаллизационную структуру, в которой связь

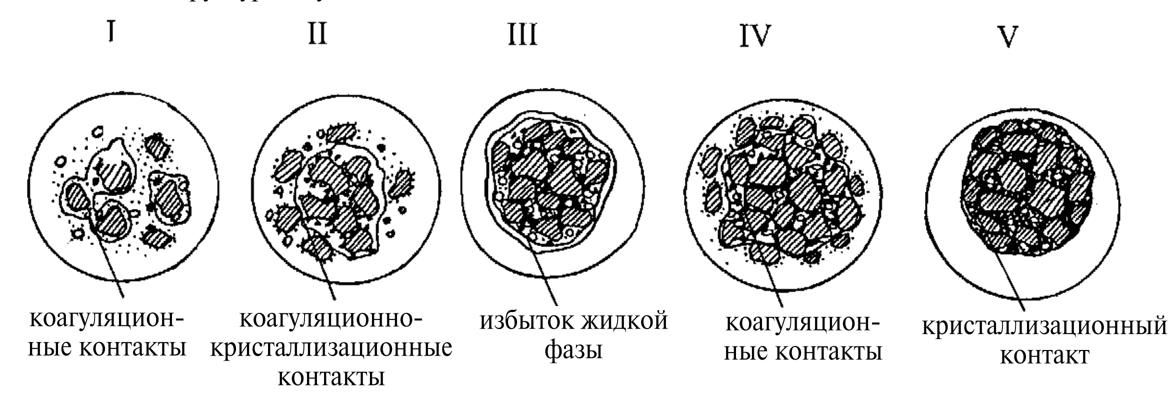


Рис. 1. *Элементы механизма гранулообразования стекольных шихт на основе традиционных материалов. Стадии: I) увлажнения; II) начала зародышеобразования; III) завершения зародышеобразования гранул; IV) начала роста гранул; V) стабилизации структуры гранул*

между частицами осуществляется за счет жидкостно-кристаллических мостиков. Стабилизация структуры готовых гранул достигается удалением жидкой фазы в процессе термообработки или перехода в связанное состояние.

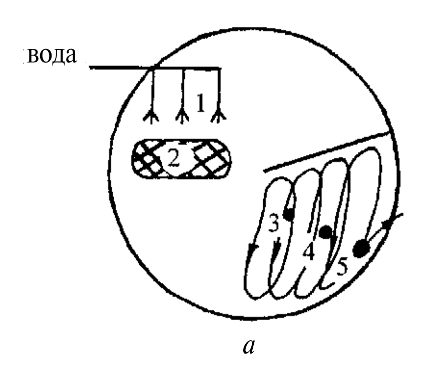
Механизм гранулообразования стекольных шихт необходимо рассматривать с учетом действия не только капиллярных и молекулярных сил, но и сил электростатического притяжения. Образование электростатических сил обусловлено присутствием разноименных зарядов на поверхности кристаллов [6].

Наличие в шихте противоположно заряженных частиц подтверждено экспериментально. Шихту помещали в постоянное электрическое поле, при этом, частицы соды и доломита собирались на отрицательном электроде, а частицы песка – на положительном. Таким образом, после перемешивания компонентов шихты в воздушно-сухом состоянии, частицы доломита и соды удерживаются на поверхности частиц песка силами электростатического притяжения. Введение жидкой фазы на стадии зародышеобразования приводит к уменьшению действия этих сил, а ее избыток может свести их действие практически к нулю. С целью сохранению действия электростатических сил увлажнение стекольной шихты на стадии зародышеобразования следует проводить небольшим количеством воды. Как показала практика гранулирования, это количество составляет в среднем 2...4 % по массе.

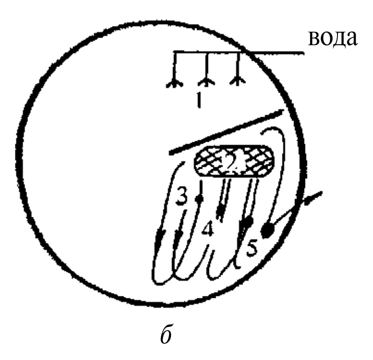
Знание особенностей механизма гранулообразования стекольных шихт позволяет правильно организовать процесс, а именно, выбрать схему расположения рабочих зон на тарели гранулятора, что важно при гранулировании стекольных шихт с высоким содержанием растворимых и кристаллизующихся компонентов (рис. 2, *а*). При этом шихта делится на две части, одна из которых налипает на влажную поверхность гарнисажа (неподвижный слой шихты), другая скатывается вниз. Разделение шихты в зоне загрузки создает различные условия для процессов растворения и кристаллизации химически активных к воде компонентов. Наиболее интенсивно процессы растворения протекают в той части шихты, которая налипает на смоченную водой поверхность гарнисажа, и практически отсутствуют в шихте, которая ссыпается вниз. Как уже отмечалось, растворение уменьшает отношение твердой фазы к жидкой, делая шихту более грубодисперсной, поэтому, интенсивное растворение не должно происходить в зоне образования зародышей гранул.

При прохождении шихты под слоем зародышей и формирующихся гранул происходит ее уплотнение. Частицы сближаются, толщина жидкостных прослоек уменьшается, интенсивность растворения падает, начинают развиваться кристаллизационные процессы. Появление новой кристаллической фазы с большой удельной поверхностью увеличивает отношение твердой фазы к жидкой и силы сцепления частиц в слое шихты. При срезании такого слоя шихты ножом образуются довольно прочные агломераты неправильной формы – зародыши будущих гранул. В результате уплотнения зародышей избыточная влага выходит на их поверхность, что обеспечивает налипание сухих частиц и рост гранул. Стадия роста гранул лимитируется кинетикой влагообмена в грануле. Развитие кристаллизационных и рекристаллизационных процессов приводит к упрочнению гранул на стадии обкатки. Гранулирование стекольных шихт с использованием предложенной нами схемы расположения рабочих зон на тарели гранулятора позволяет стабилизировать процесс гранулообразования за счет увеличения скорости образования зародышей гранул и их прочности.

В последнее время, как один из способов решения проблемы дефицита сырья в стекольной промышленности, предлагается использовать некондиционные природные материалы в виде гранулированных сырьевых концентратов [7]. Сырьевые концентраты представляют собой гранулы размером менее 0,8 мм из смеси двух или трех компонентов, например, песка, каолина и соды. Частичная или полная замена отдельных компонентов шихты гранулированным сырьевым концентратом может привести к расфракционированию стекольной шихты



а



б

Рис. 2. *Расположение рабочих зон на тарели для гранулирования стекольной шихты на основе: а) традиционных материалов; б) с частичной заменой традиционного сырья на гранулированный сырьевой концентрат. Зоны: 1) подачи воды; 2) подачи шихты; 3) зародышеобразования гранул; 4) роста гранул; 5) стабилизации структуры гранул*

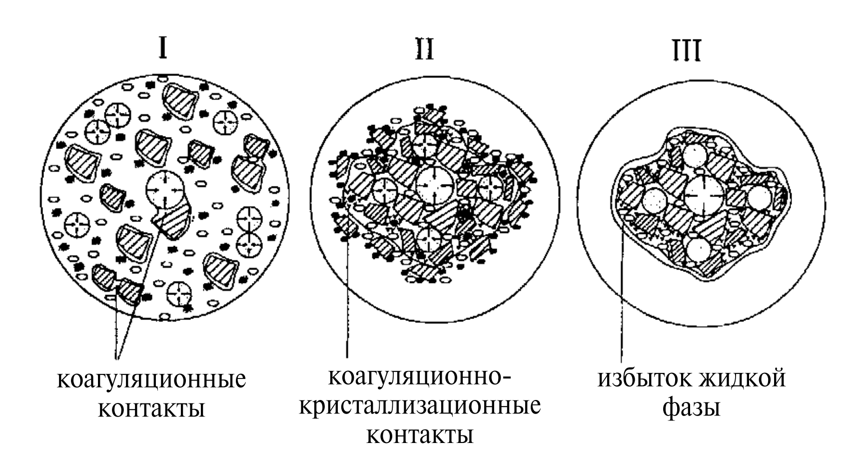


Рис. 3. *Элементы механизма гранулообразования стекольных шихт на основе гранулированных сырьевых концентратов. Стадии: I) увлажнения; II) зародышеобразования; III) начала роста гранул*

при хранении и транспортировке и, как следствие, нарушению ее химической однородности. Основной причиной этого является существенное различие физико-химических свойств гранул сырьевого концентрата и других компонентов шихты.

Механизм гранулообразования стекольных шихт, в состав которых наряду с традиционными компонентами входит гранулированный сырьевой концентрат с размером гранул менее 1 мм, имеет свои особенности. Стекольная шихта подается на тарель гранулятора, где увлажняется водой при помощи разбрызгивателя. Вода, попадая в слой шихты, заполняет поры между частицами и смачивает их поверхность, причем на поверхности гранулы сырьевого концентрата жидкостная пленка практически отсутствует (рис. 3). В то время как при контакте воды с частицами других компонентов шихты (песка, доломита, соды) на их поверхности образуются жидкостные пленки, удерживаемые силами адгезии, при этом происходит частичное или полное растворение соды, приводящее к пересыщению жидкой фазы и образованию кристаллогидратов различной степени водности. При соприкосновении частиц, на поверхности которых находится слой адсорбированной влаги, с гранулами сырьевого концентрата происходит образование коагуляционных контактов, прочность которых увеличивается в результате перераспределения жидкой фазы в зоне контакта за счет частичной диффузии ее в объем гранулы. При столкновении двух микрогранул сырьевого концентрата образование коагуляционного контакта не наблюдается из-за недостаточного количества влаги на их поверхности. Это в итоге способствует более равномерному распределению гранулированного сырьевого концентрата в объеме шихты. Растворение соды, в том числе и в составе гранул сырьевого концентрата, приводит к увеличению объема жидкой фазы, которая при уплотнении зародышей гранул, выдавливается на их поверхность, создавая условия для их роста. Далее процесс гранулообразования, а именно, стадии роста гранул и стабилизации их структуры протекают по тому же механизму, что и в традиционной стекольной шихте.

С учетом особенностей механизма гранулообразования стекольных шихт на основе гранулированных сырьевых концентратов предложена схема расположения рабочих зон на тарели гранулятора (рис. 2, *б*). Согласно данной схемы, зона подачи шихты в воздушно-сухом состоянии и воды совмещены с зоной образования зародышей гранул, что позволяет организовать равномерное распределение жидкой фазы в объеме шихты.

Таким образом, в основе механизма гранулообразования стекольных шихт лежат фазовые превращения, связанные с процессами растворения и кристаллизации химически активных компонентов шихты. Наиболее благоприятной, с точки зрения образования прочных зародышей гранул, является стадия, соответствующая началу развития кристаллизационных процессов. Стадия роста гранул, главным образом, определяется интенсивностью процессов массопереноса, а стадия стабилизации структуры гранул – развитием кристаллизационных процессов. Знание механизма гранулообразования позволяет целенаправленно влиять на отдельные стадии процесса с целью получения гранул с заданными технологическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Классен П.В., Гришаев И.Г., Шомин И.П. Гранулирование. — М.: Химия, 1991. — Ч. 1. — 16 с.
2. Крашенинникова Н.С., Беломестнова Э.Н., Верещагин В.И. Критерии оценки формуемости стекольных шихт // Стекло и керамика. — 1991. — № 3. — С. 15—17.
3. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. — М.: Химия, 1968. — 303 с.
4. Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В., Фролова И.В. Фазовые превращения в увлажненных стекольных шихтах при уплотнении // Стекло и керамика. — 2002. — № 12. — С. 38—42.
5. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве. — М.: Стройиздат, 1969. — 199 с.
6. Тареев В.М. Физика диэлектрических материалов. — М.: Энергия, 1973. — 327 с.
7. Фролова И.В., Казьмина О.В., Крашенинникова Н.С. Использование местных сырьевых материалов в стекольной промышленности // Технические науки, технологии и экономика: Матер. Междунар. научно-практ. конф. — Чита, 2001. — Ч. 1. — С. 176—181.

УДК 629.05:681.787:535